PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-195611

(43) Date of publication of application: 28.07.1998

(51)Int.CI.

C22F 1/08 C22C 9/00 C23C 14/34 // C22F 1/00 C22F 1/00 C22F 1/00 C22F 1/00

C22F 1/00 C22F 1/00 C22F 1/00

(21)Application number: 08-358174

(71)Applicant: DOWA MINING CO LTD

(22) Date of filing:

27.12.1996

(72)Inventor: KANZAKI TOSHIHIRO

TANABE IKU

(54) FCC METAL IN WHICH CRYSTAL ORIENTATION IS REGULATED AND ITS PRODUCTION (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an FCC metal in which crystal orientation is properly regulated and suitable for the material for a sputtering target by regulating the respective ratio of the integrated intensity of the (200) plane and the (220) plane to that of the (111) plane in the crystals to specified value or below.

SOLUTION: It is desirable that, as for crystal orientation, the FCC metal has random orientation for securing the uniformity of sputtered coating. As the evaluation therefor, heat treatment is executed so as to regulate the ratio of the integrated intensity of the (200) plane to that of the (111) plane in X-ray diffraction, i.e., I(200)/I(111) is regulated to ≤2.3, and the integrated intensity of the (220) plane to that of the (111) plane, i.e., I(220)/I(111) is regulated to ≤ 1.0 . Furthermore, among FCC, particularly, the one having a Cu matrix is excellent in electromigration. Since the purity of Cu exerts a remarkable influence on the fine structure of the coating, the purity of the Cu matrix is regulated to ≥6N. Moreover, the average grain size is preferably regulated to ≤200μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of

26.10.2004

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

国際河流江道

FMAT0403-ACT 2/9

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195611

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

						_		
(51) Int.Cl. ⁶	識別記号		FI					
C 2 2 F 1/0	8		C 2 2	2 F	1/08		A	
C 2 2 C 9/0	0		C 2 2	2 C	9/00			
C 2 3 C 14/3	4		C 2 3	3 C 1	4/34		Α	
// C22F 1/0	0 606		C 2 2	2 F	1/00		606	
	6 1 3						6 1 3	
		審查請求	未請求	請求以	頁の数11	FD	(全 6 頁)	最終頁に続く
		·	1				·· <u>·</u> ·	
(21)出願番号	特願平8-358174		(71) {	出願人	000224	798		
					同和鉱	業株式	会社	
(22)出顧日	平成8年(1996)12月27日				東京都	千代田	区丸の内1丁	目8番2号
			(72) §	発明者	神崎	數裕		
					東京都	千代田	区丸の内1丁	目8番2号 同
					和鉱業	株式会	社内	
			(72) §	発明者	田辺	郁		
		•			東京都	千代田	区丸の内1丁	目8番2号 同
					和鉱業	株式会	社内	
			(74)4	代理人	弁理士	丸岡	政彦	

(54) 【発明の名称】 結晶方位の制御されたFCC金属及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 結晶方位がランダム方位に制御されているほか、スパッタリングターゲット用材料に要求される諸特性兼備したFCC金属およびその製造方法の提供。

【解決手段】 スパッタリングターゲット用FCC金属はスパッタ膜の均一性を確保することが重視されるときは特に結晶方位がランダム方位であることが要求される。またこれらFCC金属の中ではCuマトリックスを有するものがエレクトロマイグレーションに優れ、Cuの純度は6N以上が好ましいこと、また膜の均一性の点から平均粒径は200μm以下がよいことが判明するとともに、このようなランダム方位からなるFCC金属を製造するためには、最終熱処理は再結晶をともなう完全焼鈍を施す必要があり、最終加工にはクロス圧延を行うことが必要である等の製造条件が解明されている。

【特許請求の範囲】

•

【請求項1】 X線回折法で測定される結晶の(11 1) 面の積分強度 I(111) にたいする(200) 面の積 分強度 I (200) および (220) 面の積分強度 I (220) の比がそれぞれ、式:

1

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするラ ンダム方位を持つFCC金属。

することを特徴とする請求項1に記載のFCC金属。

【請求項3】 上記Cuの純度が6N以上であることを 特徴とする請求項2に記載のFCC金属。

【請求項4】 平均結晶粒径が200μm以下であるこ とを特徴とする請求項2に記載のFCC金属。

【請求項5】 純度6N以上のCuマトリックスを有 し、その平均結晶粒径が200μm以下であり、かつX 線回折法で測定される結晶の(111)面の積分強度 I (111) にたいする (200) 面の積分強度 I (200) およ び(220)面の積分強度 I(220)の比がそれぞれ、 式:

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするラ ンダム方位を持つFCC金属。

【請求項6】 ランダム方位を持つFCC金属の製造方 法であって、1パスの圧延ごとに15°以上圧延軸をず らせながら圧延し、合計で90°以上圧延軸をずらせ た、クロス圧延を合計圧下率で20%以上施した後再結 晶を伴なう完全焼鈍を施すことことにより X 線回折法で 30 のような特性が要求されている。 測定される結晶の(111)面の積分強度 1(111) に対 する (200) 面の積分強度 I (200) および (220) 面の積分強度 I (220) の比がそれぞれ、式:

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするラ ンダム方位を持つFCC金属の製造方法。

【請求項7】 Cuマトリックスを有し、ランダム方位 を持つFCC金属の製造方法であって、1パスの圧延ご 0°以上圧延軸をずらせた、クロス圧延を合計圧下率で 20%以上施した後498~823Kで60~7200 secの熱処理を行うことによりX線回折法で測定され る結晶の (111) 面の積分強度 I(111) にたいする (200) 面の積分強度 I (200) および (220) 面の 積分強度 I (220) の比が、それぞれ、式:

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするラ ンダム方位を持つFCC金属の製造方法。

【請求項8】 Сиの純度が6N以上であるランダム方 位を持つことを特徴とする請求項7記載のFCC金属の 製造方法。

平均結晶粒径が200μm以下の、ラン 【請求項9】 ダム方位を持つFCC金属の製造方法であって、623 ~873Kで加工率20%以上の熱間加工を施し、さら に加工率10%以上の冷間加工と493~823Kで6 0~7200secの熱処理を少なくとも2回以上繰り 返し行い、かつ1パスの圧延ごとに15。以上圧延軸を 【請求項2】 上記FCC金属がCuマトリックスを有 10 ずらせながら圧延し、合計で90°以上圧延軸をずらせ た、クロス圧延を合計圧下率で20%以上施した後49 8~823Kで60~7200secの熱処理を行うこ とを特徴とする請求項7記載のFCC金属の製造方法。

> 【請求項10】 請求項1~5のいずれかに記載のラン ダム方位を持つFCC金属からなるターゲット用素材。

> 【請求項11】 請求項6~9のいずれかに記載の方法 で製造されたランダム方位を持つFCC金属からなるタ ーゲット用素材。

【発明の詳細な説明】

20 [0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ターゲット用 . 材料等として好適な結晶方位の制御されたFCC金属及 びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近時、エレクトロニクス産業の発達に伴 ない、各種スパッタリングターゲット材料用についても その使用量が増大するとともに、特性面でもより高特性 が望まれている。例えば、基板ウエハー上でのスパッタ 配線用材料として使用されるFCC金属においても以下

【0003】(1) 結晶方位においてランダム方位を 有していること:スパッタリングを施されるFCC金属 においてはスパッタ膜の均一性を確保するために、ラン ダム方位を有していることが望まれる。

【0004】(2) エレクトロマイグレーション性に 優れること:スパッタにより形成された基板ウエハー上 での配線においては配線幅の微細化により断線現象の一 種であるエレクトロマイグレーションが問題となってい る。ここでこの現象は、膜の組成に大きく影響されるこ とに15°以上圧延軸をずらせながら圧延し、合計で9 40 とが確認されているので膜の組成をほぼ一義的に決定す るスパッタリングターゲット用材料についてもエレクト ロマイグレーション性に優れていることが望まれる。

> 【0005】(3) 不純物が少ないこと:スパッタリ ング膜の配線信頼性は膜の微細構造の影響を強く受ける が、この膜の微細構造はガス成分を含めた不純物の影響 が大きいことがわかっている。そこで、スパッタリング ターゲット用材料としても所定の成分以外の不純物が少 ないことが望まれる。

【0006】(4) 平均結晶粒径が細かいこと:スパ 50 ッタリング膜の均一性を高めるため、さらにスパッタリ

3

[0007]

【発明が解決しようとする課題】 基板ウエハー上のスパッタ配線用材料としては従来、A 1 等が用いられてきたが、要求される諸特性を十分に満たしているものではなかった。したがって本発明の目的は、結晶方位が制御されているほか、スパッタリングターゲット用材料に要求される諸特性を兼備したF C C 金属およびその製造方法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、スパッタリングターゲット用材料等に要求される上記のような諸特性を兼備したFCCF金属、特に各種スパッタリング特性を向上させるためにその結晶方位の制御されたFCC金属を開発すべく、鋭意研究の結果開発されたものであって、下記のFCC金属及びその製造法を提供するものである。すなわち、FCC金属、特にCuマトリックスを有するFCC金属において適切な加工熱処理を施し、その結晶方位を制御するようににすれば、スパッタリングターゲット用材料として好適なFCC金属が得られることを見いだし、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の目的はは第1に;X線回折法で測定される結晶の(111)面の積分強度 I (111) にたいする(200)面の積分強度 I (200) および(220)面の積分強度 I (220) の比がそれぞれ、

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするランダム方位を持つFCC金属;第2に上記FCC金属がCuマトリックスを有することを特徴とする前記第1に記載のFCC金属;第3に上記Cuの純度が6N以上であることを特徴とする前記第2に記載のFCC金属;第4に平均結晶粒径が200 μ m以下であることを特徴とする前記第2に記載のFCC金属;第5に純度6N以上のCuマトリックスを有し、その平均結晶粒径が200 μ m以下であり、かつX線回折法で測定される結晶の(111)面の積分強度I(111)にたいする(200)面の積分強度I

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

(220) の比がそれぞれ、式:

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするランダム方位を持つFCC金属;第6にランダム方位を持つFCC金属の製造方法であって、1パスの圧延ごとに15°以上圧延軸をずらせながら圧延し、合計で90°以上圧延軸をずらせた、クロス圧延を合計圧下率で20

%以上施した後再結晶を伴なう完全焼鈍を施すことことにより X 線回折法で測定される結晶の (1 1 1) 面の積分強度 I (111) に対する (2 0 0) 面の積分強度 I (200) および (2 2 0) 面の積分強度 I (220) の比がそれぞれ、式:

 $I(200) / I(111) \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするランダム方位を持つFCC金属の製造方法;第7にCuマトリックスを有し、ランダム方位を持つFCC金属の製造方法であって、1パスの圧延ごとに15°以上圧延軸をずらせながら圧延し、合計で90°以上圧延軸をずらせた、クロス圧延を合計圧下率で20%以上施した後498~823Kで60~7200secの熱処理を行うことをによりX線回折法で測定される結晶の(111)面の積分強度I(111)にたいする(200)面の積分強度I(220)の比が、それぞれ、式:

 $I_{(200)}/I_{(111)} \leq 2.3$

 $I(220) / I(111) \leq 1.0$

の条件を満たす比の値を有していることを特徴とするラ ンダム方位を持つFCC金属の製造方法;第8にCuの 純度が6N以上であるランダム方位を持つことを特徴と する前記第7記載のFCC金属の製造方法;第9に平均 結晶粒径が200μm以下の、ランダム方位を持つFC C金属の製造方法であって、623~873Kで加工率 20%以上の熱間加工を施し、さらに加工率10%以上 の冷間加工と493~823Kで60~7200sec の熱処理を少なくとも2回以上繰り返し行い、かつ1パ 30 スの圧延ごとに15°以上圧延軸をずらせながら圧延 し、合計で90°以上圧延軸をずらせた、クロス圧延を 合計圧下率で20%以上施した後498~823Kで6 00~7200secの熱処理を行うことを特徴とする 前記第7記載のFCC金属の製造方法;第10に前記第 1~第5のいずれかに記載のランダム方位を持つFCC 金属からなるターゲット用素材;第11に前記第6~第 9のいずれかの方法で製造されたランダム方位を持つF CC金属からなるターゲット用素材を提供することであ る。

40 [0010]

【発明の実施の形態】本発明は、FCC金属において適切な加工熱処理を施し、その結晶方位を制御することによりスパッタリングターゲット用材料等として好適なFCC金属を提供し得たことに基本的な特徴がある。次に、本発明に係るFCC金属及びその製造方法を上記の通りに限定した理由について説明する。

【0011】結晶方位:結晶方位についてはスパッタリング膜の均一性を確保するために、スパッタリングターゲット用FCC金属においてランダム方位であることが 30 望まれているが、その評価としてはX線回折における

(111) 面と(200), (220) 面の積分強度 I (111) 、 I(200) 、 I(220) の比が用いられる。ここで I(200) / I(111) が2. 3より大きくあるいは I (220) / I(111) が1. 0より大きいと、いずれもラン ダム方位とは言い難く、スパッタリングにより生成した 膜の均一性も劣化する。従って、X線回折における(1 11) 面と(200),(220)面の積分強度の比は $I(200) / I(111) \leq 2.3かつ I(220) / I(111) \leq$ 1. 0であることをもってFCC金属がランダム方位で あることの判定基準とした。

【0012】マトリックス:上記FCC金属の中では、 特にCuマトリックスを有するものがエレクトロマイグ レーション性に優れている。従って、上記FCC金属は Cuマトリックスを有するものもって好ましいものとし た。

【0013】純度:上記Cuの純度は膜の微細構造に大 きく影響を与えるるが、その純度が6Nより劣化すると スパッタリング膜の結晶性が劣化しエレクトロマイグレ ーション特性等にも悪影響を及ぼす。従って、上記Cu マトリックス純度は6N以上を好ましいものとした。

【0014】平均結晶粒径:平均結晶粒径が粗大になる と、スパッタリングレート、膜の均一性等が劣化してく る。この現象は特に平均結晶粒径が200μmより大き くなると顕著である。従って、平均結晶粒径は200μ m以下のものを好ましいものとした。

【0015】最終熱処理:ランダム方位からなるFCC 金属を製造するためには、再結晶を伴なういわゆる完全 焼鈍を施す必要がある。特にマトリックスがCuからな る場合には熱処理温度が493K未満あるいは熱処理時 間が60gec未満では再結晶が十分進行せず、熱処理 温度が823Kより高くあるいは熱処理時間が7200 secを越えると経済的に不利になるばかりでなく結晶 粒の粗大化も生じてしまう。従って、熱処理条件は49 3~823Kで60~7200secとした。

[0016]

【0017】最終加工:ランダム方位からなるFCC金 属を製造するためには、クロス圧延を施す必要がある。 ここで圧延軸のずれを合計で90°未満とすると(10 0) 面の集積が強くなり、合計圧下率を20%未満とす ると、(110)面の集積度が強くなりランダム方位か 40 らはずれてしまう。また、1パス圧延ごとの圧延軸のず れを15%未満とすると全体のパス回数が増え経済的に 不利となる。従って最終加工は、1パスの圧延ごとに1 5°以上圧延軸をずらせながら圧延し、合計で90°以 上圧延軸をずらせた、いわゆるクロス圧延を合計圧下率 で20%以上施すこととした。

【0018】最終前加工熱処理:最終前加工熱処理とし ては623~873Kで加工率20%以上の熱間加工を 施し、さらに加工率10%以上の冷間加工と493~8 23Kで60~7200secの熱処理を少なくとも2 回以上繰り返し行う必要がある。これらの条件を外れる といずれも最終組織は混粒となり、かつ平均結晶粒径を 200 u m以下に制御することは、最終加工熱処理をい かに行うとも困難である。以上のように結晶方位の制御 されたFCC金属は各種電気電子部品用材料として使用 されるのはもちろんのこと、各種スパッタリングターゲ ット用素材として好適な材料である。次に、本発明を実 施例により詳細に説明する。以下に示す製造方法により

スパッタリングターゲット用材料を製造し、特性調査を

[0019]

10 行った。

20

【実施例1】 265×265×60^t mmの7N高純度 銅を用い723K熱間クロス圧延にて320×320× 4 21 mmに加工した。この時の合計圧下率は約30% である。得られた熱延板の上下面を1mmずつ切削加工 を施し、320×320×40° mmに加工した。得ら れた切削板を用い冷間一方向圧延にて380×320× 3 4 1 mmに加工した。この時の合計圧下率は約15% である。得られた冷延板を用い673Kで3600se c の熱処理を行った。得られた熱処理板を用い、一工程 前の冷間圧延とは圧延軸を90°ずらせて冷間一方向圧 延を行い380×380×29^t mmに加工した。この 時の合計圧下率は約15%である。得られた冷延板を用 い673 Kで3600 secの熱処理を行った。得られ た熱処理板を用い、冷間クロス圧延にて450×450 ×201 mmに加工した。このとき1パスごとに90° 圧延軸を回転させて圧延しており、合計圧下率は約30 %である。得られた冷延板を用い623Kで1200s e c の熱処理を行った。得られた熱処理板より切削加工 30 により、直径400φmm×15t mmのスパッタリン グターゲット用材料を得た。

[0020]

【実施例2】 265×265×60^t mmの6N高純度 銅を用い723K熱間クロス圧延にて320×320× 4 2 t mmに加工した。この時の合計圧下率は約30% である。得られた熱延板の上下面を 1 mmずつ切削加工 を施し、320×320×40^t mmに加工した。得ら れた切削板を用い冷間一方向圧延にて380×380× 3 4 1 mmに加工した。この時の合計圧下率は約15% である。得られた冷延板を用い673Kで3600se cの熱処理を行った。得られた熱処理板を用い、一工程 前の冷間圧延とは圧延軸を90°ずらせて冷間一方向圧 延を行い380×380×29^t mmに加工した。この 時の合計圧下率は約15%である。得られた冷延板を用 い673Kで3600secの熱処理を行った。得られ た熱処理板を用い、冷間クロス圧延にて450×450 ×20 mmに加工した。この時1パスごとに90°圧 延軸を回転させて圧延しており、合計圧下率は約30% である。得られた冷延板を用い623Kで1200se cの熱処理を行った。得られた熱処理板より切削加工に

-4-

より、直径400φmm×15゚ mmのスパッタリング ターゲット用材料を得た。

[0021]

【比較例1】 265×265×60¹ mmの7N高純度 銅を用い冷間一方向圧延にて380×265×421 m mに加工した。この時の合計圧下率は約30%である。 得られた冷延板を用い、一工程前の冷間圧延とは圧延軸 を90°ずらせて冷間一方向圧延を行い380×320 ×29°mmに加工した。この時の合計圧下率は約30 %である。得られた冷延板を用い673Kで3600s e c の熱処理を行った。得られた熱処理板を用い、冷間 クロス圧延にて450×450×20 mmに加工し た。この時1パスごとに90°圧延軸を回転させて圧延 しており合計圧下率は約30%である。得られた冷延板 を用い623Kで1200secの熱処理を行った。得 られた熱処理板より切削加工により、直径400¢mm ×15 mmのスパッタリングターゲット用材料を得 た。

[0022]

【比較例2】265×265×601 mmの7N高純度 20 度、結晶粒径、結晶方位について測定を行った。その結 銅を用いて23K熱間クロス圧延にて320×320× 42º mmに加工した。この時の合計圧下率は約30% である。得られた熱延板の上下面を1mmずつ切削加工 を施し、320×320×401 mmに加工した。得ら*

*れた切削板を用い冷間一方向圧延にて380×320× 3 4 1 mmに加工した。この時の合計圧下率は約15% である。得られた冷延板を用い673Kで3600se c の熱処理を行った。得られた熱処理板を用い、一工程 前の冷間圧延とは圧延軸を90°ずらせて冷間一方向圧 延を行い380×380×29 mmに加工した。この 時の合計圧下率は約15%である。得られた冷延板を用 い673Kで3600secの熱処理を行った。得られ た熱処理板を用い、冷間一方向圧延にて450×380 10 × 2 4 mmに加工した。この時の合計圧下率は約 1 7 %である。得られた冷延板を用い623Kで1200s e c の熱処理を行った。得られた熱処理板を用い、一工 程前の冷間圧延とは圧延軸を90°ずらせて冷間一方向 圧延を行い450×450×20t mmに加工した。こ の時の合計圧下率は約15%である。得られた冷延板を 用い623Kで1200secの熱処理を行った。得ら れた熱処理板より切削加工により、直径400φmm× 15t mmのスパッタリングターゲット用材料を得た。 得られたスパッタリングターゲット用材料について、純

8

[0023]

果を表1に示す。

【表 1 】

	純度:Cu wt%	平均結晶 粒径:μm	I (200) / I (111)	I (220) / I (111)
実施例1	99. 99996	134	1.8	0.7
実施例 2	99. 99991	121	2. 1	0.4
比較例1	99. 99997	307	1. 1	1.0
比較例 2	99. 99996	170	3. 3	1.9

ターゲット用高純度銅と現在基板ウエハー上のスパッタ 配線材料として使用されているA1ターゲットにて製造 した膜についてBEM(breakdown energy of metals) 法によりエレクロトマイグレーション評価の平均故障工※

【0024】また実施例1にて製造したスパッタリング ※ネルギー(MEF=mdeian energy to fail)を求めた その結果を表2に示す。

[0025]

40 【表2】

	純度: wt%	平均結晶 粒径:μm	I (200) / I (111)	I (220) / I (111)	MEF mJ/cm
実施例1	Cu99. 99996	134	1. 8	0.7	216
A 1 材	A199. 996	540	4. 3	1.5	47

【0026】表2に示す結果より、本発明にて製造した 50 スパッタリングターゲット用高純度銅は現在基板ウエハ

9

ー上のスパッタ配線材料として使用されているA 1 ターゲットに比べてエレクトロマイグレーション特性に優れており、また、純度、結晶方位、結晶粒度も最適であり、スパッタリングターゲット用材料として極めて優れていることは明らかである。

[0027]

【発明の効果】以上の実施例から明らかなように、本発

明に係るFCC金属は適切な純度、結晶方位、結晶粒度を有しており、各種用途に使用できることはもちろんであるが、特にスパッタリングターゲット用材料として使用する時には、スパッタリングレート、膜の均一性に優れ、製造した膜のエレクトロマイグレーション性にも優れているものである。さらに、本発明では、その適切な

製造法も示したものである。

10

	フロ	ン	トペー	ジの	(続き
--	----	---	-----	----	-----

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FI	
C 2 2 F	1/00	683	C 2 2 F 1/00	683
- -	•	6 8 5		6 8 5 Z
		6 8 6		686B
		6 9 1		6 9 1 B
				6 9 1 C
		6 9 4		6 9 4 A